

# BEST AVAILABLE COPY



## 特許願

(2,000円)

昭和48年12月11日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称 センイキロウカ ジュンシ  
ガラス繊維強化ポリアセタール樹脂

2. 発明者 タクシヤクシオドウカ  
山口県宇部市新通3丁目13番  
アソヒカセイロウギヨウ  
旭化成工業株式会社内  
スズキ イサム  
旭化成工業株式会社内  
弟木 勇

3. 特許出願人 (他3名)

530-□□

大阪市北区豊島浜通1丁目25番地ノ1  
(003) 旭化成工業株式会社  
取締役社長 宮崎輝

4. 添付書類の目録

(1) 男細書 1通  
(2) 類書 仙本 1通

田 上記に関する書類送付等一切の郵送係は下記に記載のとおりです。  
〒100 東京都千代田区有楽町1-12  
旭化成工業株式会社 特許部



⑯ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 49-98458

⑬公開日 昭49.(1974)9.18

⑭特願昭 48-5535

⑮出願日 昭48(1973)1.11

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

7188 45  
6692 48  
7342 45

⑯日本分類

25WD11  
25WA211.11  
25WD62

### 明細書

#### 1. 発明の名称

ガラス繊維強化ポリアセタール樹脂

#### 2. 特許請求の範囲

全組成比にして40重量%以下のフェノキシ樹脂、全組成比にして5~40重量%のガラス繊維およびポリアセタール樹脂とからなるガラス繊維強化ポリアセタール樹脂。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス繊維強化ポリアセタール樹脂に関するもので、すぐれた機械的強度を有し、成形収縮率が小さく表面の白度、耐熱変色性の改善されたガラス繊維強化ポリアセタール樹脂を提供するにあつる。

従来、ガラス繊維を樹脂中に混合し、機械的性質、熱的性質などの実用的性質を向上させる方法は、熱硬化性樹脂をはじめ、熱可塑性樹脂の大多数において試みられ、すぐれた性能を賦与しうるものもあることはすでに公知であり、その組成または製造方法に関して多くの特許が提出され、製

品としても使用されている。しかし、その内容を詳細に検討してみると、樹脂の種類によつてその挙動は大に異つてゐる。ことにポリアセタール樹脂は、特公昭41-20893号、ベルギー特許678859号にある如く、ガラス繊維による機械的強度の向上がみられず、むしろ低下する樹脂の部類に属する。

本発明者らは、かかる事情から、ポリアセタール樹脂のすぐれたガラス強化を目的として研究した結果、ガラス繊維およびフェノキシ樹脂をポリアセタール樹脂に混合して得られるガラス繊維強化ポリアセタール樹脂によつてこの目的が達成できることを見出した。

本発明のガラス繊維強化ポリアセタール樹脂は、単にポリアセタール樹脂にガラス繊維を混入したものと比較して、機械的強度はもとより、耐熱変形温度、成形収縮性、色調および耐熱性などに好ましい効果をもたらし、ポリアセタール樹脂の機能性を飛躍的に向上させることが出来る。

本発明は、ガラス繊維をポリアセタール樹脂に

添加するときにはエノキシ樹脂を混合することに利点がある。

本発明によれば、従来ポリアセタール樹脂にガラス繊維を混入することによって向上しなかつた機械的強度を、向上させることが可能であり、また熱変形温度が低く、淡黄色で透明なエノキシ樹脂を混入するにもかゝわらず、高い熱変形温度を保持し白度及び耐熱変色が著しく改善される。また、本発明のガラス繊維強化ポリアセタール樹脂は、成形収縮率が著しく低く、ガラス繊維を多量混入した場合でも成形性の悪化が少く、エンジニヤリングプラスチックスとしてきわめて好ましいものである。このような効果は、単にガラス強化ポリアセタールおよびエノキシ樹脂のそれ、それの性質から推察することは不可能であり、これは従来知られていないかつた新規な知見である。さらにまた、本発明のガラス繊維強化ポリアセタール樹脂は、加熱浴槽した場合の熱分解によるガス発生が少いという一層好ましい特徴をも有する。たとえば、ポリオキシメチレン 8.0 重量%とガラ

9.0~20.0 の温度で単に混合するか、ガラス繊維の表面をエノキシ樹脂で被覆した後、ポリアセタール樹脂と同様に混合する。例の場合は、エノキシ樹脂とポリアセタール樹脂を 17.0~29.0 °C の加熱ドライヤー、エクストルーダーなどで単に混合した後ガラス繊維を(1)の方法で単に混合することができる。

本発明の効果は、混入されるガラス繊維の量またはエノキシ樹脂の量によつて変つてくるが、成形物の 1 重量% 以下といふと少くても 1.0 重量% 程度の多量でも有効であることがある。このことは、従来の常識では、とうてい推察できるものでなく、ガラス繊維とポリアセタールの中間に介在するエノキシ樹脂の界面の接着性、および特殊な挙動にもとづくものと思われる。

本発明におけるポリアセタール樹脂とは、ポリオキシメチレンおよびその共重合体、またはこれらに末端安定化処理をしたものとし、さらに種々の添加剤を含有せしめたものも有効に使用しう

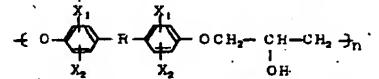
特開昭49-98458 (2)  
ス繊維 2.0 重量% をブレンドしたものと、本発明のポリオキシメチレン 7.5 重量% とガラス繊維 2.0 重量%、およびエノキシ樹脂 5% よりなる組成物を 22.0 °C の空気中に 70 分間開放した場合の吸収率は前者が 2.89% であるのに對し、後者は 1.1% にすぎない。

本発明のガラス繊維強化ポリアセタール樹脂をつくるには、(1)単にガラス繊維、ポリアセタール樹脂、エノキシ樹脂を混合する方法、(2)ガラス繊維とエノキシ樹脂の混合体をポリアセタール樹脂に混合する方法、(3)エノキシ樹脂とポリアセタール樹脂の混合体にガラス繊維を混合する方法のいずれでもよい。

混合方法は(1)の場合は、ポリアセタール樹脂、エノキシ樹脂及びガラス繊維をドライブレンドした後、各成分を強く混ぜる適当な装置(たとえば、ニーダー、エクストルーダーなど)で、好ましくは 17.0~23.0 °C の温度で単に混合するだけでよい。他の場合は、ガラス繊維とエノキシ樹脂をエクストルーダー、またはニーダーなどで、

る。

本発明にいうエノキシ樹脂とは二価エレン、エビクロルヒドリンより得られる分子量 1000~100,000 の熱可塑性樹脂で、その構造は



(但し、 $X_1$ 、 $X_2$  は、水素またはハロゲン、R はメチレン、エチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン、 $\text{SO}_2$  など、またはRをなしにベンゼン環が直結する。)

で、エポキシ樹脂に一見似ているが、次の点で異なり、独立したユニークな樹脂として分類されているものである。

1) エノキシ樹脂の末端は反応性に富むエポキシ基を含まないので、熱に対して安定であり耐熱安定性もよい。

2) エノキシ樹脂の分子量は一般に高く、通常のエポキシ樹脂が、約 340~3000 程度であるのに對し、エノキシ樹脂は通常約 30,000~50,000 であり、さらに低分子量にも高

分子量化もすることができる。硬くて延性に富む。

その他の、粘着性、透明性、残留触媒がないなどを考慮ですぐれている。ところで、二価フェノールとしては、たとえば、ビスフェノールA、ジクロルビスフェノールA、テトラクロルビスフェノールA、ビスフェノールA、ビスフェノールSなど、またはその混合体である。

本発明のガラス繊維とは、未処理のガラス繊維、あるいは市販されている、一般にアミノシラン処理、エキシシラン処理などを施したものでも使用できる。このガラス繊維の量は全組成物の5~40重量%。好ましくは10~30重量%が適当である。ガラス繊維の形態は長繊維または短繊維いずれでも良い。

最終製品中におけるガラス繊維の長さは直径が8μの場合、40~1000μが良好な結果を与える。40μより短いと機械的強度の向上があまり見られず、1000μより長い場合には不均一混合となりやすく製品の外観をそとこうと共に流動性が悪

化し、成形不能または製品不良の原因となる。

本発明の効果を明白にするために、さらに具体的に、各組成比、混合方法などをについて説明する。

まず、混合方法については、たとえば、ポリアセタール樹脂とポリアセタール樹脂とモリマー(MI=1.4)7.0重量%、ガラス繊維2.0重量%、フェノキシ樹脂1.0重量%をプレンダーで混練したのち、プランジャー型射出成形機により、シリンドー温度200°C、金型温度80°Cで試験片を作製し、他方相成比は同一であるが、あらかじめフェノキシ樹脂を被覆したガラス繊維とポリアセタール樹脂をプレンダーで混練し、同様な条件で成形を行つて試験片を作製した。比較のためポリアセタール樹脂(8.0重量%)とガラス繊維(2.0重量%)のみをプレンダーで混練し同様な条件で成形を行つた。これらの試験片について引張試験(ASTM D-638)および曲げ試験(ASTM D-790)を行なつたところ、オ1表に示す結果を得た。この結果から本発明の樹脂による効果は明白である。

オ 1 表

ポリアセタール樹脂と ガラス繊維を単に混練 引張降伏強度	本発明の樹脂 被覆後混練 単に混練 引張降伏強度	曲げ強度
650	820	780
57000	67000	64000

このようにポリアセタール樹脂を単にガラス繊維と混合するだけでは物性の改良は全くできない。

本発明では、従来法と異なりフェノキシ樹脂を添加混合することによつて機械的強度の向上、成形収縮率の減少、成形物の色調の改善など従来法では得られない性能が賦与される。

次にフェノキシ樹脂の量を変えた場合の影響を説明する。

ガラス繊維の量は2.8重量%の一定とするフェノキシ樹脂とポリアセタール樹脂を加熱混練したのち、ガラス繊維を加熱混練し、プランジャー型射出成形機でシリンドー温度205°C、金型温度90°Cの条件で試験片を作り物性を測定した。結果をオ2表に示す。

オ 2 表

フェノキシ樹脂と ポリアセタール 重量%	ガラス繊維 重量%	引張降伏強度 kg	熱変形温度 °C
0.1	7.1.9	28	710 16.2
5	6.7	820	16.1
1.0	6.2	850	16.1
1.9	5.3	830	15.8
2.8	4.4	800	14.4
4.1	3.1	740	13.2
4.8	2.4	640	12.5

なお、フェノキシ樹脂を5重量%以上含むものは成形収縮率が0.4%以下となり、従来のガラス強化ポリアセタール樹脂より著しく改善された。引張降伏強度はいずれもフェノキシ樹脂を混入しないものより高く、とくにフェノキシ樹脂量5~30重量%において高い。一方熱変形温度はフェノキシ樹脂の量と共に低下する傾向にあるが、大巾を低下はなく、フェノキシ樹脂量4.0重量%までは十分実用的である。また、フェノキシ樹脂の

変形温度も実用上不充分である。

以下、実施例によつて、より詳細化説明する。  
実施例中の部とは重量部を示す。

## 実施例1

ビスフェノールAとエビクロルヒドリンから作つたフェノキシ樹脂(分子量約30,000)10部をメチルエチルケトン30部に溶解し、その中に单糸直径1.0ミのガラスストラシドを通過させて、ガラス表面にフェノキシ樹脂を被覆する。乾燥後のフェノキシ樹脂の付着量はガラス繊維10部に対しフェノキシ樹脂3.1部であつた。このフェノキシ樹脂被覆ガラス繊維60部とポリアセタールホモポリマー(MI=1.5)180部を200°Cに加熱したプレンダーで3分間混練し、プレジジャー射出成形機を用い、シリンドー温度205°C、金型温度90°Cの条件で成形し、試験片とした。

この試験片中のガラス繊維長は約0.3.2mmであり、引張降伏強度は820kg、熱変形温度(264ps)は168°Cを示した。金型寸法と成形物の寸法より求めた成形収縮率は0.4%となり、実用

がごく少量になつても、単にガラス繊維とポリアセタールを混合したものに比べれば格段すぐれていることが明らかである。

次にフェノキシ樹脂量を1.5重量%とし、ガラス繊維の量を1~5.0.3重量%とした場合の結果を表3に示す。

表3

ガラス繊維・ポリアセタール・フェノキシ樹脂	引張降伏強度	熱変形温度	
重量%	重量%	重量%	℃
1	8.4	1.5	670 105
5.3	7.9.7	0	700 115
9.9	7.5.1	0	770 140
20.4	6.4.6	0	820 159
29.2	5.4.8	0	850 162
40.8	4.4.2	0	700 162
50.3	3.4.7	0	成形不良

以上の結果から、ガラス繊維の量は5~40重量%が好結果をもたらし、5重量%より少ないと本発明の特徴である機械的強度の向上がなく、熱

をきわめて好ましい値を示した。

## 実施例2

主鎖中にエチレンオキサイド連鎖約2.5%を含むポリアセタールコポリマー(MI=1.5)を用いて実施例1と同一のフェノキシ樹脂およびガラス繊維を用い、次の実験を行つた。フェノキシ樹脂10部、ガラス繊維30部とポリアセタールコポリマー70部を混練し実施例1と同様に成形した。試験片中のガラス繊維の長さは平均0.29mmであり、引張降伏強度は800kg、熱変形温度(264ps)は170°Cで、成形収縮率は0.4%を示し、220°Cにおいて空気中に70分間放置した場合の熱分解による減量は1.66%であり、フェノキシ樹脂のない場合の2.95%より著しく減少した。

## 実施例3

実施例1の組成物の小板につき、白度計(日本電気)によりプレート色調(L: 数値が大きくなるほど白度が高い。bL: 数値が大きくなるほど黄味が高い)と熱処理(150°C, 40hr 放置)後のプレート色調を表4に示す。

表4

実施例1の組成	ポリアセタール樹脂とOFの組成
プレート色調 L	8.5.5 7.5.0
熱処理後プレート色調 L	8.4.2 7.0.0
プレート色調 bL	4.8 8.9
熱処理後プレート色調 bL	8.1 1.2.3

特許出願人 旭化成工業株式会社

5. 前記以外の発明者

タラシイシクシオドウリ  
岐阜県岐阜市本郷3丁13番1  
ソフビカセイコウギヨウ  
旭化成工業株式会社内  
化成石井 伸一郎  
田中 伸一郎  
高見 伸一郎  
タラシクシオドウリ  
岐阜県岐阜市本郷3丁13番1  
ソフビカセイコウギヨウ  
旭化成工業株式会社内  
化成石井 伸一郎  
田中 伸一郎  
高見 伸一郎

BEST AVAILABLE COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**